

METHOD FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS BY MEANS OF LASER GRAVURE

Patent number: WO0249842
Publication date: 2002-06-27
Inventor: TELSER THOMAS (DE); HILLER MARGIT (DE); SCHADEBRODT JENS (DE); KACZUN JUERGEN (DE)
Applicant: BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE); TELSER THOMAS (DE); HILLER MARGIT (DE); SCHADEBRODT JENS (DE); KACZUN JUERGEN (DE)
Classification:
 - international: B41C1/05; B41C1/02; (IPC1-7): B41C1/05
 - european: B41C1/05
Application number: WO2001EP14915 20011218
Priority number(s): DE20001063388 20001219

Also published as:

US6776095 (B2)
 US2003136285 (A1)
 EP1343632 (B1)

Cited documents:

US5259311
 DE19918363

[Report a data error here](#)
Abstract of WO0249842

The invention relates to a method for producing flexographic printing forms by means of laser gravure. Said method consists in cross-linking the recording layer of a cross-linkable flexographic element which can be laser engraved by combining an all-over cross-linking step with a cross-linking step which is only superficially active and engraving a printing relief in the cross-linked recording layer by means of a laser. The invention also relates to flexographic printing forms obtained according to said inventive method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/49842 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B41C 1/05**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14915

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 2001 (18.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 63 388.9 19. Dezember 2000 (19.12.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; 70469 Stuttgart (DE)**.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **TELSER, Thomas [DE/DE]; Langer Wiesenweg 13, 69469 Weinheim (DE).** **HILLER, Margit [DE/DE]; Friedhofsweg 2, 97753 Karlstadt (DE).** **SCHAEBRODT, Jens [DE/DE]; Neue Mainzer Strasse 71, 55129 Mainz (DE).** **KACZUN, Jürgen [DE/DE]; Hauptstr.43, 67150 Niederkirchen (DE).**

(74) Anwalt: **WICKE, Reinhard; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS BY MEANS OF LASER GRAVURE

A1 (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXODRUCKFORMEN MITTELS LASERGRAVUR

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing flexographic printing forms by means of laser gravure. Said method consists in cross-linking the recording layer of a cross-linkable flexographic element which can be laser engraved by combining an all-over cross-linking step with a cross-linking step which is only superficially active and engraving a printing relief in the cross-linked recording layer by means of a laser. The invention also relates to flexographic printing forms obtained according to said inventive method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur bei dem man die Aufzeichnungsschicht eines vernetzbaren, lasergravierbaren Flexodruckelementes durch die Kombination eines vollflächigen Vernetzungsschrittes mit einem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt vernetzt und ein mittels eines Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Aufzeichnungsschicht eingraviert sowie durch das Verfahren erhältliche Flexodruckformen.

WO 02/49842 A1

Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur bei dem man die Aufzeichnungsschicht eines vernetzbaren, lasergravierbaren Flexo-
10 druckelementes durch die Kombination eines vollflächigen Vernetzungsschrittes mit einem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt vernetzt und mittels eines Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Aufzeichnungsschicht eingraviert. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Flexodruckformen, die durch
15 das Verfahren herstellbar sind.

Bei der Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Reliefdruckformen wie beispielsweise Flexodruckformen wird ein zum Drucken geeignetes Relief direkt in eine dazu geeignete Relief-
20 schicht eingraviert. Mit dem Aufkommen verbesserter Lasersysteme gewinnt diese Technik zunehmend auch wirtschaftliches Interesse.

Zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur können prinzipiell handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckele-
25 mente eingesetzt werden. US 5,259,311 offenbart ein Verfahren, bei dem in einem ersten Schritt das Flexodruckelement durch vollflächige Bestrahlung fotochemisch vernetzt und in einem zweiten Schritt mittels eines Lasers ein druckendes Relief eingraviert wird.

30 EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbaren einschichtige bzw. mehrschichtige elastomere lasergravierbare Aufzeichnungselemente zur Herstellung von Flexodruckplatten. Die Elemente bestehen aus "verstärkten" elastomerischen Schichten. Zur Herstellung der Schicht werden elastomere Bindemittel, insbesondere thermoplastische Elastomere wie bspw. SBS-, SIS- oder SEBS-Blockcopolymere eingesetzt. Darüber hinaus kann die Schicht IR-Strahlung absorbiende, im Regelfalle stark gefärbte Substanzen enthalten. Durch die so genannte Verstärkung wird die mechanische Festigkeit der Schicht erhöht. Die Verstärkung wird entweder durch Füllstoffe, fotochemische bzw. thermochemische Vernetzung oder Kombinationen davon erreicht.

EP-B 640 043 offenbart auf Seite 8, Zeilen 52 - 59 auch verschiedene Techniken zur Entklebung der Oberfläche verstärkter lasergravierbarer flexographischer Druckelemente, darunter die Belichtung mit UV-C-Licht oder die Behandlung mit Brom- oder Chlor-

Lösungen. Die Bestrahlung kann vor oder nach der Lasergravur des druckenden Reliefs vorgenommen werden. Wie in der genannten Schrift dargestellt ist, stellt eine derartige Behandlung zur Entklebung aber keine weitere fotochemische oder thermochemische 5 Vernetzung der Reliefschicht dar.

Die Reliefschichten von lasergravierbaren Flexodruckelementen sollten im Idealfalle im Zuge der Lasergravur nicht schmelzen, sondern es sollte möglichst ein direkter Übergang der Abbaupro-10 dukte in die Gasphase stattfinden. Durch Aufschmelzen der Schicht können sich Schmelzränder um druckende Elemente bilden und die Kanten der Reliefelemente werden unschärfer. Mit Flexodruckfor-15 men, die derartige Unregelmäßigkeiten aufweisen, werden Drucke schlechterer Qualität erhalten als mit Druckformen ohne solche Störungen.

Die vergleichsweise weichen Reliefschichten von Flexodruckplat-ten, insbesondere solche mit thermoplastischen Elastomeren als Bindemittel, neigen im Zuge der Lasergravur dazu, Schmelzränder 20 zu bilden.

Zwar kann dieses Problem im Regelfalle durch die Verwendung von sehr hohen Mengen an IR-Absorbern wie bspw. Ruß in der Größenordnung von 30 bis 50 Gew. % aller Bestandteile der Schicht zumin-25 dest stark reduziert und gegebenenfalls sogar vermieden werden. Zu hohe Gehalte an IR-Absorber sind jedoch nachteilig, da die la-sergravierbare Schicht nicht nur möglichst empfindlich gegenüber Laserstrahlung sein sollte, sondern auch die mechanischen und drucktechnischen Leistungsmerkmale konventionell hergestellter 30 Flexodruckformen erreichen muss. Bei zu hohen Absorbergehalten werden beispielsweise wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Flexibilität, Klischeehärte, und Farbübertragungsverhalten der fertigen Flexodruckplatte verschlechtert. Außerdem neigen die Ränder der Reliefelemente bei hohen IR-Absorber-Gehalten zum Aus-35 fransen.

Weiterhin ist es in bestimmten Fällen auch durchaus attraktiv, auf den Zusatz von IR-Absorbern vollständig zu verzichten. Die Empfindlichkeit üblicher thermoplastisch elastomerer Bindemittel 40 gegenüber der Strahlung von Nd-YAG-Lasern ist zwar schlecht, aber die Empfindlichkeit gegenüber CO₂-Lasern ist zumindest so gut, dass handelsübliche fotopolymere Flexodruckelemente nach vollflä-chiger Belichtung mit aktinischem Licht mittels CO₂-Lasern prinzi-piell gravierbar sind, auch ohne dass zusätzliche IR-Absorber zu-45 gesetzt werden müssen, wie beispielsweise von US 5,259,311 offen-bart. Die Geschwindigkeit der Gravur durch CO₂-Laser ist ohne zu-sätzliche Absorber zwar nicht immer ideal, aber der Verzicht auf

stark gefärbte Absorber hat den Vorteil, dass lasergravierbare Flexodruckelemente in üblicher Art und Weise mittels Fotopolymerisation hergestellt werden können, und der Fachmann sein gesamtes Wissen über die Formulierung fotopolymerisierbarer Aufzeichnungsschichten für den Flexodruck, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie die Produktionstechnologie weiter nutzen kann.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur bereitzustellen, mit dem das Auftreten von Schmelzrändern auf einfache und bequeme Art vermieden werden kann, ohne dass mechanische oder drucktechnische Leistungsmerkmale gegenüber denen konventioneller Flexoplatten beeinträchtigt werden. Insbesondere sollte das Verfahren bei transparenten Flexodruckelementen, die keine gefärbten Absorber für Laserstrahlung aufweisen, anwendbar sein.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur gefunden, bei dem man die Aufzeichnungsschicht eines lasergravierbaren Flexodruckelementes durch die Kombination eines vollflächigen Vernetzungsschrittes mit einem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt vernetzt und mittels eines Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Aufzeichnungsschicht eingraviert. In einem weiteren Aspekt wurden Flexodruckformen gefunden, die durch das Verfahren herstellbar sind.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der nur oberflächlich wirkende Vernetzungsschritt durch die Einwirkung von UV-C-Strahlung nach Maßgabe bestimmter Randbedingungen vorgenommen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Kombination von zwei verschiedenen Vernetzungsschritten die Qualität des erhaltenen Druckreliefs im Vergleich zu einem Druckrelief welches nur einfach vernetzt wurde, deutlich verbessert wird. Insbesondere werden das Druckbild störende Schmelzränder fast vollständig vermieden, ohne dass sich die mechanischen Eigenschaften des Druckreliefs wie Härte, Flexibilität oder Rückprallelastizität verschlechtern. Besonders positiv macht sich dieser Effekt bemerkbar bei Flexodruckelementen ohne Absorber für Laserstrahlung.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen Folgendes auszuführen:

Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die Reliefschicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender 5 Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu Schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

10

Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger für das als Ausgangsmaterial eingesetzte vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder 15 Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennapthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfaser gewebe sowie Verbundmaterialien, z.B. aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger. Unter flexibel im Sinne dieser Erfindung soll verstanden werden, dass 25 die Träger so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

30

Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Chrom oder Kupfer in Betracht, wobei die Metalle auch noch liegen lässt sein können. Es können auch kombinierte metallische Träger wie beispielsweise mit Zinn, Zink, Chrom, Aluminium, Nickel oder auch Kombinationen verschiedener Metalle beschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, oder auch solche Metallträger, die durch Laminieren gleich- oder verschiedenartiger Metallbleche erhalten werden. Weiterhin können auch vorbehandelte Bleche, wie beispielsweise phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche oder eloxierte Aluminiumbleche eingesetzt werden. Im Regelfalle werden die Bleche oder Folien vor dem Einsetzen entfettet. Bevorzugt eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm und richtet sich neben dem gewünschten Grad von Flexibilität auch nach der Art des eingesetzten Metalls. Träger aus Stahl haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,025 und 0,25 mm, insbesondere zwischen 0,14 und 0,24 mm. Träger aus Aluminium haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,25 und 0,4 mm.

Das Ausgangsmaterial für das Verfahren umfasst weiterhin mindestens eine vernetzbare, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht, die direkt oder gegebenenfalls über weitere Schichten auf dem Träger aufgebracht ist. Die vernetzbare Aufzeichnungsschicht umfasst mindestens ein Bindemittel. Sie kann zur Unterstützung der Vernetzung weitere Komponenten umfassen, wie beispielsweise polymerierbare Monomere oder Oligomere, und/oder Verbindungen, die Vernetzungsreaktionen auslösen können, wie beispielsweise Initiatoren.

Die Aufzeichnungsschicht ist durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch vernetzbar. Die Vernetzung durch energiereiche Strahlung kann insbesondere fotochemisch mittels kurzwelligem sichtbaren oder langwelligem ultraviolettem Licht erfolgen. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, Elektronenstrahlung oder -bei geeigneter Sensibilisierung- auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Thermische Vernetzung erfolgt insbesondere durch Erwärmen, kann aber prinzipiell auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Als Bindemittel für die Schicht eignen sich insbesondere elastomere Bindemittel. Es können aber auch prinzipiell nicht elastomere Bindemittel eingesetzt werden. Entscheidend ist ausschließlich, dass die vernetzbare Aufzeichnungsschicht nach Durchführung des Vernetzungsschrittes (a) elastomere Eigenschaften aufweist.

Die Aufzeichnungsschicht kann beispielsweise durch den Zusatz von Weichmachern elastomere Eigenschaften annehmen, oder es können auch vernetzbare Oligomere eingesetzt werden, die erst durch die Reaktion miteinander ein elastomeres Netzwerk bilden.

Als elastomere Bindemittel für die lasergravierbare Schicht sind insbesondere solche Polymere geeignet, die 1,3-Dien-Monomere wie Isopren oder Butadien einpolymerisiert enthalten. Als Beispiele seien Naturkautschuk, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) genannt.

6

Es können aber auch prinzipiell Ethylen-Propylen-, Ethylen-Acrylester-, Ethylen-Vinylacetat oder Acrylat-Kautschuke eingesetzt werden. Weiterhin geeignet sind auch hydrierte Kautschuke oder elastomere Polyurethane.

5

Es können auch modifizierte Bindemittel eingesetzt werden, bei denen vernetzbare Gruppen durch Ppropfungsreaktionen in das polymere Molekül eingeführt werden.

10 Insbesondere geeignet als elastomere Bindemittel sind thermoplastisch elastomere Blockcopolymere aus Alkenylaromaten und 1,3-Dienen. Bei den Blockcopolymeren kann es sich sowohl um lineare Blockcopolymere oder auch um radiale Blockcopolymere handeln. Üblicherweise handelt es sich um Dreiblockcopolymere vom A-B-A-Typ, es kann sich aber auch um Zweiblockcopolymere vom A-B-Typ handeln, oder um solche mit mehreren alternierenden elastomerischen und thermoplastischen Blöcken, z.B. A-B-A-B-A. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer unterschiedlicher Blockcopolymerer eingesetzt werden. Handelsübliche Dreiblockcopolymere enthalten häufig gewisse Anteile an Zweiblockcopolymeren. Die Dien-Einheiten können 1,2- oder 1,4-verknüpft sein. Sie können auch ganz oder teilweise hydriert sein. Es können sowohl Blockcopolymere vom Styrol-Butadien wie vom Styrol-Isopren-Typ eingesetzt werden. Sie sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® im Handel erhältlich. Weiterhin einsetzbar sind auch thermoplastisch elastomere Blockcopolymere mit Endblöcken aus Styrol und einem statistischen Styrol-Butadien-Mittelblock, die unter dem Namen Styroflex® erhältlich sind.

20 30 Die Art und die Menge des eingesetzten Bindemittels werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des druckenden Reliefs des Flexodruckelementes gewählt. Im Regelfalle hat sich eine Menge von 50 bis 95 Gew. % des Bindemittels bezüglich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht bewährt.

25 35 Es können auch Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt werden.

Die vernetzbare, lasergravierbare Schicht weist vernetzbare Gruppen auf, die thermisch, fotochemisch oder unter dem Einfluss energiereicher Strahlung, sei es direkt oder mittels geeigneter Initiatoren, polymere Netzwerke bilden können. Vernetzbare Gruppen können Bestandteile des elastomeren Bindemittels selbst sein. Es kann sich um vernetzbare Gruppen in der Hauptkette, um endständige Gruppen und/oder um seitenständige Gruppen handeln.

40 45 Selbstverständlich kann ein elastomeres Bindemittel vernetzbare

Gruppen sowohl als Seitengruppe wie auch endständig oder in der Hauptkette aufweisen.

Weiterhin können der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht monomere oder oligomere Verbindungen zugegeben werden, die jeweils vernetzbare Gruppen aufweisen.

Die Anzahl und Art der weiteren Komponenten zur Vernetzung der Schicht richten sich nach der gewünschten Vernetzungstechnik und 10 werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt.

Im Falle fotochemischer Vernetzung, umfasst die Aufzeichnungsschicht mindestens einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem. Als Initiatoren für die Fotopolymerisation sind in be-15 kannter Art und Weise Benzoin oder Benzoinderivate, wie α -Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate, wie z.B. Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester, Mehrkern-chinone geeignet, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Fotoinitiatoren eingesetzt, die 20 eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

Verfügt das polymere Bindemittel in ausreichendem Maße über vernetzbare Gruppen, so ist der Zusatz von zusätzlichen vernetzbaren Monomeren oder Oligomeren nicht erforderlich. Im Regelfalle wer-25 den zur fotochemischen Vernetzung aber weitere polymerisierbare Verbindungen beziehungsweise Monomere zugegeben. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisen. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure 30 oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erweisen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butan-dioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacry-35 lat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioc-tylfumarat, N-Dodecylmaleimid. Es können auch geeignete Oligomere mit olefinischen Gruppen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Monomerer bzw. Oligomerer 40 eingesetzt werden, vorausgesetzt diese sind miteinander verträg-lich. Die Gesamtmenge eventuell eingesetzter Monomerer wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Aufzeichnungsschicht festgelegt. Im Regelfalle sollten aber 30 Gew. % bezüg-lich der Menge aller Bestandteile der lasergravierbaren Schicht 45 nicht überschritten werden.

Die thermische Vernetzung kann einerseits in Analogie zu der fotochemischen Vernetzung vorgenommen werden, indem statt eines Fotoinitiators ein thermischer Polymerisationsinitiator eingesetzt wird. Als Polymerisationsinitiatoren können prinzipiell handelsübliche thermische Initiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden, wie beispielsweise geeignete Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen. Wie bei der fotochemischen Vernetzung können je nach Art des Bindemittels zusätzliche Monomere bzw. Oligomere eingesetzt werden.

10

Die thermische Vernetzung kann weiterhin durchgeführt werden, indem man der Schicht ein thermisch härtendes Harz wie beispielsweise ein Epoxyharz zusetzt, oder indem man Bindemittel, die selbst über ausreichende Mengen polymerisierbarer Gruppen verfügen, direkt mittels geeigneter Vernetzer thermisch vernetzt.

Das vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement kann weiterhin einen Absorber für Laserstrahlung umfassen. Es können auch Gemische verschiedener Absorber für Laserstrahlung eingesetzt werden. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

Beispiele für geeignete Absorber für die Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie beispielsweise Dithiolene oder photochrome Farbstoffe.

Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

Die Menge des optional zugesetzten Absorbers wird vom Fachmann je nach den jeweils gewünschten Eigenschaften des lasergravierbaren Aufzeichnungselementes gewählt. In diesem Zusammenhang wird der Fachmann berücksichtigen, dass die zugesetzten Absorber nicht nur Geschwindigkeit und Effizienz der Gravur der elastomeren Schicht durch Laser beeinflussen, sondern auch andere Eigenschaften des

als Endprodukt des Verfahrens erhaltenen Reliefdruckelementes, wie beispielsweise dessen Härte, Elastizität, Wärmeleitfähigkeit oder Farbübertragungsverhalten. Im Regelfalle empfiehlt es sich daher, nicht mehr maximal 20 Gew. %, bevorzugt nicht mehr als 10 5 Gew. % und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als maximal 5 Gew. % an Absorber für die Laserstrahlung einzusetzen. Für das Verfahren können aber im Einzelfalle selbstverständlich auch lasergravierbare Elemente mit höheren Gehalten an Absorber eingesetzt werden.

10

Im Regelfalle empfiehlt es sich nicht, Aufzeichnungsschichten, die fotochemisch vernetzt werden sollen, Absorber für Laserstrahlung zuzusetzen, die auch im UV-Bereich absorbieren, da dadurch die Fotopolymerisation stark beeinträchtigt wird.

15

Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Schichten können weiterhin auch noch Zusatzstoffe und Hilfsstoffe wie beispielsweise Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Antistatika, Weichmacher oder abrasive Partikel umfassen. Die Menge derartiger Zusätze sollte 20 im Regelfalle aber 10 Gew. % bezüglich der Menge aller Komponenten der vernetzbaren, lasergravierbaren Schicht des Aufzeichnungselementes nicht überschreiten.

Die vernetzbare, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht kann auch 25 aus mehreren Aufzeichnungsschichten aufgebaut werden. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil da- 30 durch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig voneinander verändert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Aufzeichnungselement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farbüber- 35 tragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elasti- zität ausgewählt wurde.

Die Dicke der vernetzbaren, lasergravierbaren Aufzeichnungs- 40 schicht bzw. aller Aufzeichnungsschichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte geeignet gewählt.

45 Das als Ausgangsmaterial eingesetzte, vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement kann optional weitere Schichten umfassen.

10

Beispiele derartiger Schichten umfassen eine elastomere Unter-
schicht aus einer anderen Formulierung, die sich zwischen dem
Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) befindet
und die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit
5 derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften
der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die Eigenschaften
der eigentlichen druckenden Reliefschicht zu beeinflussen.

Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die
10 sich unter dem dimensionsstabilen Träger des lasergravierbaren
Aufzeichnungselementes befinden, also auf der entgegengesetzten
Seite zur lasergravierbaren Schicht. Elastische Unterbauten bzw.
elastomere Unterschichten können vernetzbar sein und ebenfalls im
Zuge des Vernetzungsschrittes (a) vernetzt werden. Sie können
15 aber auch schon vernetzt sein und mit den anderen Schichten
beispielsweise durch Laminieren zusammengefügt werden.

Weitere Beispiele umfassen Haftsichten, die den Träger mit dar-
über liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinan-
20 der verbinden.

Des Weiteren kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen
mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET be-
stehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils
25 obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit
Lasern entfernt werden muss. Die Schutzfolie kann zur Erleichte-
rung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten
Entklebeschicht versehen werden.

30 Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch
Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lö-
semittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei
mehrschichtigen Elementen können in prinzipiell bekannter Art und
Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ
35 können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger
gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren mitein-
ander verbunden werden. Insbesondere fotochemisch vernetzbare Sy-
steme können durch Extrudieren und/oder Kalandrieren hergestellt
werden. Diese Technik kann prinzipiell auch für thermisch ver-
40 netzbare Systeme eingesetzt werden, sofern nur solche Komponenten
eingesetzt werden, die bei der Prozesstemperatur noch nicht ver-
netzen.

11

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte vernetzbare, lasergravierbare Flexodruckelement wird im ersten Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vollflächig vernetzt. Durch diesen Vernetzungsschritt wird das gesamte Volumen der Schicht erfasst.

5

Je nach der Art des gewählten Vernetzungssystems wird das Aufzeichnungselement hierzu mit energiereicher Strahlung, beispielsweise mit UV-A-Strahlung oder mit Elektronenstrahlen bestrahlt oder das Aufzeichnungselement wird erwärmt. Die Bestrahlung bzw.

10 das Erwärmen sollte möglichst gleichmäßig erfolgen, um Inhomogenitäten im Vernetzungsgrad der Schicht möglichst zu vermeiden.

Gleichmäßiges Bestrahlen kann beispielsweise auch dadurch erreicht werden, indem die Schicht einerseits von der Oberseite her und außerdem von der Unterseite durch den dimensionsstabilen Trä-

15 ger hindurch bestrahlt wird. Dies setzt natürlich voraus, dass der Träger transparent für die jeweilige Strahlung ist. Selbstverständlich können auch beide Vernetzungsmethoden miteinander kombiniert werden. Wenngleich Homogenität erstrebenswert ist, so schließt die vorliegende Erfindung nicht aus, dass die Vernet-

20 zungsdichte Inhomogenitäten aufweisen kann. Beispielsweise kann die Vernetzungsdichte einen Gradienten aufweisen.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist es, dass im Zuge der besagten vollflächigen Vernetzung im Zuge des Verfahrensschrittes (a) nicht alle prinzipiell vernetzbaren Gruppen in der Schicht unter Bildung eines polymeren Netzwerkes umgesetzt werden, sondern dass noch nicht umgesetzte, vernetzbare Gruppen in der vernetzten Aufzeichnungsschicht verbleiben.

30 Diese unvollständige Umsetzung kann beispielsweise so erreicht werden, indem man die Bestrahlungszeit oder die Dauer der Erwärmung so auswählt, dass die Umsetzung noch nicht abgeschlossen ist, wenn die Erwärmung oder Bestrahlung des Flexodruckelementes beendet wird. Sie kann beispielsweise auch durch die Beschränkung
35 der Menge des Initiators erfolgen, so dass dieser vor dem Erreichen vollständigen Umsatzes vernetzbarer Gruppen aufgebraucht ist.

Die unvollständige Umsetzung kann auch erreicht werden, indem man
40 ein lasergravierbares Flexodruckelement einsetzt, dessen Schicht vernetzbare Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist, und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass im Zuge der Vernetzungsreaktion bevorzugt nur eine Art vernetzbarer Gruppen reagiert, während die andere Art noch nicht umgesetzt wird. Die
45 Aufzeichnungsschicht kann auch beispielsweise sowohl thermisch wie fotochemisch vernetzbare Gruppen aufweisen und nur thermisch

12

oder nur fotochemisch vernetzt werden, so dass eine Art von Gruppen übrig bleibt.

Selbstverständlich können die Methoden auch miteinander kombiniert werden. Der Umsatzgrad im Zuge der Vernetzung wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der vernetzten Schicht festgelegt.

Von dem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt (b) sind nur Teile der lasergravierbaren Schicht betroffen. Es erfolgt keine weitere Vernetzung mehr im gesamten Volumen der lasergravierbaren Schicht, sondern nur in einem Teilvolumen der Schicht. Die Wirksamkeit des Vernetzungsschrittes (b) weist eine von der Oberfläche der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht aus gesehen begrenzte Eindringtiefe auf, so dass die oberste Zone der lasergravierbaren Schicht in stärkerem Ausmaße vernetzt wird, als dies bei ausschließlicher Anwendung des Verfahrensschrittes (a) der Fall wäre. Hierbei werden vernetzbare Gruppen, die im Verfahrensschritt (a) nicht umgesetzt werden ganz oder teilweise umgesetzt.

20

Bevorzugt wird der Verfahrensschritt (b) nach Verfahrensschritt (a) durchgeführt, beide Verfahrensschritte können aber auch gleichzeitig durchgeführt werden. In Spezialfällen kann auch zuerst (b) und danach (a) durchgeführt werden.

25

Die Breite der Zone, innerhalb derer die Vernetzungsdichte durch den Schritt (b) angehoben wird, bzw. die wirksame Eindringtiefe der zur Vernetzung getroffenen Maßnahme beträgt im Regelfalle mindestens 5 µm und nicht mehr als 200 µm von der Oberfläche der Aufzeichnungsschicht aus gesehen, ohne dass die Breite unbedingt darauf begrenzt sein soll. Bevorzugt beträgt die Eindringtiefe 5 - 150 µm und besonders bevorzugt 5 - 100 µm.

Werden als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren mehrschichtige lasergravierbare Aufzeichnungselemente eingesetzt, so können je nach der jeweiligen Dicke der Schicht auch mehrere Schichten vom Verfahrensschritt (b) betroffen sein. Es versteht sich von selbst, dass die Vernetzungsdichte von Aufzeichnungsschichten verschiedener Zusammensetzung unterschiedlich sein kann. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Vernetzungsdichte in jeder dieser Schichten - bis zur maximalen Eindringtiefe - über das im Verfahrensschritt (a) erreichte Maß hinaus erhöht.

Der Übergang von der Zone, deren Vernetzungsdichte im Zuge des Schrittes (b) über das Maß von Verfahrensschritt (a) hinaus erhöht wird, zu der Zone, die vom Verfahrensschritt (b) nicht mehr

erfasst wird, kann abrupt, vergleichsweise steil oder graduell sein. Zur Festlegung der Eindringtiefe wird der Wendepunkt Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe verwendet.

5 Zur Ausführung des Verfahrensschrittes (b) stehen dem Fachmann mehrere Methoden zur Verfügung. Die Auswahl der Methode ist nur insofern beschränkt, als durch die Methode nicht andere Eigenschaften des Flexodruckelementes nachteilig beeinflusst werden dürfen.

10

So kann das Flexodruckelement beispielsweise oberflächlich mit energiereicher Strahlung bestrahlt oder oberflächlich erwärmt werden. Das Element kann auch mit Polymerisationsinitiatoren oder Vernetzungsagentien, optional gefolgt von Bestrahlung oder Erwärmung, behandelt werden.

Bei lasergravierbaren Flexodruckelementen, die noch über fotochemisch vernetzbare Gruppen verfügen, hat sich insbesondere eine Ausführungsform bewährt, bei der das vernetzte lasergravierbare
20 Flexodruckelement mit UV-Licht der Wellenlänge 200 nm bis 300 nm, so genanntem UV-C-Licht bestrahlt wird. Die Methode ist insbesondere dann geeignet, wenn die Schicht als vernetzbare Gruppen olefinische Doppelbindungen aufweist. Durch die vergleichsweise starke Streuung des kurzweligen Lichtes in der Schicht, nimmt
25 die Intensität der UV-C-Strahlung mit zunehmender Eindringtiefe deutlich ab, so dass wirkungsvoll nur die oberste Zone des Flexodruckelementes vernetzt wird.

Die notwendige Belichtungszeit richtet sich nach Leistung und An-
30 ordnung der UV-C-Lichtquelle sowie der Art des Flexodruckelem-
tes, insbesondere nach dessen Gehalt an IR-Absorbern. Die Be-
strahlung mit UV-C führt auch noch bei stärker gefüllten Platten
zum erfindungsgemäßen Effekt.

35 Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die oberflächliche Vernetzung mit UV-C-Licht nicht voraussetzt, dass die Schicht deswegen im vorangehenden Verfahrensschritt (a) foto-
chemisch vernetzt worden sein muss. Es können auch thermisch ver-
netzte Aufzeichnungselemente eingesetzt werden, vorausgesetzt,
40 sie weisen noch vernetzbare olefinische Doppelbindungen auf.

Die Vernetzung mittels UV-C-Licht ist ohne zusätzlichen Fotoini-
tiator möglich. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der
Erfindung ist es jedoch, ein lasergravierbares Aufzeichnungsele-
45 ment einzusetzen, deren Aufzeichnungsschicht einen Fotoinitiator umfasst, der durch Licht der Wellenlänge 200 bis 300 nm aktiviert wird. Ein derartiger Initiator wird im Zuge des Herstellungspro-

14

zesses der lasergravierbaren Schicht zugegeben und wird zusammen mit allen anderen Komponenten zur Schicht verarbeitet oder man behandelt die Schicht kurz vor Schritt (b) mit dem Initiator. Bei mehrschichtigen Aufzeichnungselementen ist es weiterhin vor-
5 teilhaft, nicht allen, sondern nur der oder den obersten Schich-ten den besagten Fotoinitiator zuzugeben.

Beispiele für geeignete Initiatoren, die im UV-C-Bereich absor-
bieren, umfassen Arylketone der allgemeinen Formel R-CO-Aryl, wo-
10 bei es sich bei R insbesondere um Alkylgruppen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Propyl, oder auch substituierte Alkylgruppen wie beispielsweise eine Benzylgruppe handelt. Der Arylrest kann auch noch weiter substituiert sein.

15 Falls der Verfahrensschritt (a) fotochemisch vorgenommen wird, sollte die vollflächige Vernetzung im Regelfalle nicht mit UV-C-Licht durchgeführt werden, wenngleich eine derartige Ausführungsform für Spezialfälle nicht ausgeschlossen werden soll.

20 Die zusätzliche Vernetzung in der obersten Zone kann auch durch oberflächliches Erwärmen der Schicht vorgenommen werden, wodurch noch vorhandene, thermisch vernetzbare Gruppen weiter vernetzen. Die oberflächliche Erwärmung kann beispielsweise durch kurzzeitiges Bestrahlen mit IR-Strahlung erfolgen. Hierzu sind insbeson-
25 dere leistungsstarke Wärmestrahler geeignet, mit denen die Oberfläche des Elements kurz aber kräftig erwärmt werden kann, z.B. indem man die Aufzeichnungselemente auf einem Förderband unter einem IR-Strahler langsam hindurchfährt. Wichtig ist, dass eine gleichmäßige Erwärmung des Elementes als Ganzes vermieden wird.
30 Die oberflächliche Erwärmung kann auch beispielsweise durch die Behandlung mit Mikrowellen erfolgen. Es ist weiterhin möglich, dem Aufzeichnungselement einen zusätzlichen thermischen Polyme-
risationsinitiator zuzugeben, der erst bei den Temperaturen der oberflächlichen Erwärmung, nicht aber bei den Herstelltemperatu-
35 ren der Schicht zerfällt. Bei mehrschichtigen Flexodruckelementen ist es weiterhin vorteilhaft, nicht allen, sondern nur der oder den obersten Schichten den besagten Initiator zuzugeben.

Es ist auch möglich, Polymerisationsinitiatoren nicht der laser-
40 gravierbaren Aufzeichnungsschicht zuzugeben, sondern die Oberflä-
che des lasergravierbaren Flexodruckelementes mit einem geeigne-
ten Polymerisationsinitiator zu behandeln. Die Oberfläche kann beispielsweise mit einer Lösung des Initiators in Kontakt ge-
bracht werden. Dabei können Lösungsmittel eingesetzt werden, die
45 die Oberfläche des Aufzeichnungselementes geringfügig anquellen,
um das Eindringen des Polymerisationsinitiators zu erleichtern.
Zu starkes Anquellen sollte aber vermieden werden, weil sonst die

15

Druckeigenschaften der fertigen Flexodruckplatte beeinträchtigt werden könnten. Beispiele für Polymerisationsinitiatoren umfassen thermisch labile organische Peroxide oder Perester, beispielsweise solche, die t-Butyloxy-, Cumyloxy-, Methyl- oder Phenylradikale bilden können, Wasserstoffperoxid oder anorganische Peroxide. Weiterhin können thermisch labile Azoverbindungen, wie beispielsweise Azo-bis-isobutyronitril oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden. Weitere Beispiele umfassen Halogene in reiner oder gelöster Form, Schwefel-Halogen-Verbindungen oder Redoxinitiatorssysteme.

Zum Auslösen oder zur Vervollständigung der oberflächlichen Vernetzung kann das lasergravierbare Flexodruckelement im Anschluss an die Behandlung mit Initiator auch wie geschildert oberflächlich bestrahlt oder oberflächlich erwärmt werden.

Im Verfahrensschritt (c) wird ein druckendes Relief mittels eines Lasers in die vernetzte, lasergravierbare Schicht eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versoelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden.

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber je nach Materialgestaltung auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Eximer-Laser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus dem Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

Im Regelfalle kann die erhaltene Flexodruckform direkt eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann die erhaltene Flexodruckform aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfaches Behandeln mit Wasser oder Alkoholen völlig ausreichend.

16

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem einzigen Produktionsgang ausgeführt werden, bei dem alle Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt werden. Vorteilhaft kann das Verfahren aber auch nach Verfahrensschritt (b) unterbrochen werden. Das vernetzte, lasergravierbare Aufzeichnungselement kann konfektioniert und gelagert werden und erst zu einem späteren Zeitpunkt mittels Lasergravur zur einer Flexodruckplatte weiterverarbeitet werden. Hierbei ist es vorteilhaft, das Flexodruckelement z.B. mit einer temporären Deckfolie, beispielsweise aus PET zu schützen, die natürlich vor der Lasergravur wieder abgezogen werden muss.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer zweistufigen Vernetzung zeigen sich an der erhaltenen Flexodruckform. Durch den Verfahrensschritt (b) wird die Oberfläche des lasergravierbaren Flexodruckelementes gehärtet, ohne dass dadurch die elastischen Eigenschaften der Schicht beeinträchtigt werden. Die derartig vernetzte Schicht lässt sich mittels Lasern gravieren, ohne dass Schmelzränder durch den Prozess der Gravur verursacht werden.

20

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

25 **Beispiel 1**

Es wurde ein kommerziell erhältliches Flexodruckelement (Typ: nyloflex® FAH, Dicke 1,14 mm) als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Deckfolie wurde entfernt und die Substratschicht mit Alkohol abgewaschen. Das Flexodruckelement wurde anschließend für 15 min mit UVA-Licht vollflächig bestrahlt. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in fünf etwa gleich große Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichszwecken unbehandelt, ein weiteres wurde einer konventionellen Entklebungsbehandlung unterworfen, und bei drei Stücken wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter vernetzt.

40 **Beispiel 2**

Es wurde ein kommerziell erhältliches Flexodruckelement (Typ: Cyrel® NOW, Dicke 1,14 mm DuPont) als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Deckfolie wurde entfernt und die Substratschicht mit Alkohol abgewaschen. Das Flexodruckelement wurde anschließend für 15 min mit UVA-Licht vollflächig bestrahlt. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte

Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in zwei etwa große Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichszwecken unbehandelt und bei dem anderen wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter ver-
5 netzt.

Beispiel 3

Es wurde eine fotoempfindliche Mischung aus den folgenden Komponenten hergestellt: 124 g Kraton D-1102, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin BDK und 1,6 g Kerobit TBK. Die Komponenten wurden bei 110°C in 240 g Toloul gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wurde auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht,
15 dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,2 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten wurden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend wurden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßer Stück einer zweiten, haftlackbeschichteten PET-
20 Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wurden die Schichten nach dem Abziehen der Deckfolie 5 min UV/A belichtet. Es wurde eine unvollständig vernetzte Reliefschicht erhalten, in der noch nicht umgesetzte Doppelbindungen nachweisbar waren. Anschließend wurde die belichtete Platte in drei etwa gleich große
25 Stücke unterteilt. Ein Stück verblieb zu Vergleichzwecken unbehandelt, ein weiteres wurde einer konventionellen Entklebungsbehandlung unterworfen, und bei einem weiteren Stück wurde die Oberfläche des Elementes wie unten beschrieben weiter vernetzt.

30 Konventionelle Entklebung mit Bromlösung

Aus 11.7 g Kaliumbromid, 3.3 g Kaliumbromat und 85 g Wasser wurde eine Lösung (Lösung 1) hergestellt. Anschließend wurde aus 10 g Lösung 1, 500 g Wasser und 5 g konz. HCl die Nachbehandlungslösung (Lösung 2) hergestellt.
35

Lösung 2 wurde in eine Schale gegeben, in die man auch das entsprechende, UV/A-belichtete Plattenstück hineingibt (Luftblasenfrei). Nach 5 min einseitigen Tauchens in der Lösung 2 wird das
40 Plattenstück mit VE-Wasser abgespült und getrocknet. Durch Messung der Pendelklebrigkeits wurde die oberflächliche Entklebung der Platte nachgewiesen.

45 Zusätzliche oberflächliche Vernetzung

Variante A: Vernetzung mit Peroxidlösung

18

50 g tert.-Butylperoktoat wurden in 450 g Toluol gelöst. Diese 10%ige Peroxidlösung wurde in eine Schale gegeben. Das jeweilige, UV/A-belichtete Plattenstück wurde für die Dauer von 15 min einseitig eingetaucht (Blasen-frei). Die Platten wurde herausgenommen, getrocknet und anschließend 10 min bei 160°C im Trockenschrank vernetzt.

Variante B: Vernetzung mit Peroxidlösung

10 50 g Dicumylperoxid wurden in 450 g gelöst. Die 10%ige Peroxidlösung wird auf das betreffende, UV/A-belichtete Plattenstück oberflächlich in einer Nass-Schichtdicke von ca. 100 µm aufgetragen. Nach 24-stündigem Trocknen bei Raumtemperatur wird die Schicht 10 min bei 160°C im Trockenschrank vernetzt. Anschließend wurde die 15 erhaltene Platte nachgewaschen und getrocknet.

Variante C: Vernetzung durch UV/C

Das betreffende, UV/A-belichtete Plattenstück wurde von der Oberseite her 20 min UV/C belichtet. Die Intensität wurde so gewählt, dass die Eindringtiefe der UV/C-Strahlung in die Platte 200 µm nicht überstieg.

Gravur der Platten

25 Alle erhaltenen Plattenstücke (ohne und mit Weiterbehandlung) werden mit einem CO₂-Laser (Fa. ALE, Meridian Finesse, 250 W, Gravurgeschwindigkeit = 200 cm/s) graviert. Es wurde ein vollständiges Testmotiv aus Vollflächen und verschiedenen Rasterelementen 30 in das jeweilige Flexodruckelement eingraviert. Die Qualität der erhaltenen Flexodruckplatte wurde unter dem Mikroskop beurteilt. Hierbei wurde insbesondere auf Schmelzränder um Negativelemente herum geachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

40

45

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse

Nr.	Flexodruckelement	oberflächliche Nachvernetzung	Gravurtiefe [µm]	Schmelzränder
Beispiel 4	Beispiel 1	A	656	wenig
Beispiel 5	Beispiel 1	B	650	wenig
Beispiel 6	Beispiel 1	C	899	keine
Beispiel 7	Beispiel 2	C	690	wenig
Beispiel 8	Beispiel 3	C	710	wenig
<hr/>				
Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	keine	650	stark
Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 1	keine konventionelle Entklebung	886	stark
Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 2	keine	690	stark
Vergleichsbeispiel 4	Beispiel 3	keine	710	stark
Vergleichsbeispiel 5	Beispiel 3	keine konventionelle Entklebung	750	stark

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-
5 gravur, bei dem man als Ausgangsmaterial für das Verfahren ein vernetzbares, lasergravierbares Flexodruckelement ein-
setzt, welches übereinander angeordnet mindestens umfasst
 - einen dimensionsstabilen Träger,
 - 10 - mindestens eine vernetzbare, mindestens ein Bindemittel umfassende, lasergravierbare Aufzeichnungsschicht,und das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte
15 umfasst:
 - (a) vollflächiges Vernetzen der Aufzeichnungsschicht,
 - (c) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Auf-
20 zeichnungsschicht mittels eines Lasers,dadurch gekennzeichnet, dass
25 das Verfahren einen weiteren, nur an der Oberfläche wirkenden Vernetzungsschritt (b) umfasst, durch den die Aufzeichnungsschicht von der Oberfläche her gesehen bis zu einer begrenzten Eindringtiefe über das Ausmaß der durch Schritt (a) bewirkten Vernetzungsdichte hinaus vernetzt wird.

30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (a) fotochemisch oder thermisch vorgenommen wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass zunächst Verfahrensschritt (a) und dann Verfahrensschritt (b) ausgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte (a) und (b) gleichzeitig ausge-
40 führt werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Eindringtiefe, bis zu der im Schritt (b) zusätzlich vernetzt wird, 5 bis 200 µm beträgt.

21

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 200 bis 300 nm vorgenommen wird.

5

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) durch oberflächliches Erwärmen der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht vorgenommen wird.

10

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächliche Vernetzungsschritt (b) durch Behandeln der Oberfläche der lasergravierbaren Schicht mit einem Polymerisationsinitiator oder einem Vernetzungsreaktanz erfolgt.

15

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die behandelte Oberfläche in einem weiteren Verfahrensschritt bestrahlt oder oberflächlich erwärmt.

20

10. Lasergravierbares Aufzeichnungselement zur Herstellung von Flexodruckplatten erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit der Maßgabe, dass der Verfahrensschritt (c) nicht ausgeführt wird.

25

11. Flexodruckform erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B41C1/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B41C B41N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 259 311 A (MCCAUGHEY JR DONALD G) 9 November 1993 (1993-11-09) cited in the application column 3, line 3 -column 5, line 31 claim 1	1-11
A	DE 199 18 363 A (DLW AG) 26 October 2000 (2000-10-26) column 1, line 26 - line 33 examples	1-11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2002

Date of mailing of the international search report

16/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Whelan, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5259311	A 09-11-1993	NONE	
DE 19918363	A 26-10-2000	DE 19918363 A1	26-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14915

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B41C1/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B41C B41N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 259 311 A (MCCAUGHEY JR DONALD G) 9. November 1993 (1993-11-09) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 31 Anspruch 1 ----	1-11
A	DE 199 18 363 A (DLW AG) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 33 Beispiele ----	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 2. Mai 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Whelan, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5259311	A 09-11-1993	KEINE	
DE 19918363	A 26-10-2000	DE 19918363 A1	26-10-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)